

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-134412

(43)Date of publication of application : 23.05.1995

(51)Int.Cl. G03F 7/038

G03F 7/004

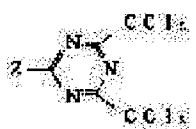
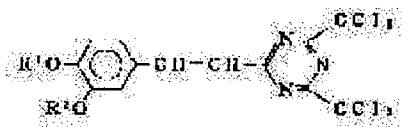
G03F 7/029

H01L 21/027

(21)Application number : 05-282824 (71)Applicant : TOKYO OHKA KOGYO CO LTD

(22)Date of filing : 11.11.1993 (72)Inventor : KOBAYASHI MASAICHI
YAMAZAKI HIROYUKI
HARADA YOICHIRO
TANAKA HATSUYUKI
NAKAYAMA TOSHIMASA

(54) NEGATIVE TYPE RADIATION SENSITIVE RESIST COMPOSITION



(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a resist compsn. having high resolution and high sensitivity, capable of giving a resist pattern having a satisfactory profile shape and suitable for use in the production of a semiconductor device or in the working of a transparent electric conductive film for a liq. crystal display.

CONSTITUTION: A resin compsn. consisting of an alkali-soluble resin and alkoxyethylated amino resin is blended with a triazine compd. represented by formula I or a combination of the triazine compd. with a triazine compd. represented by formula II to obtain the objective radiation sensitive resist compsn. In

the formula I, each of R₁ and R₂ is 1-3C alkyl. In the formula II, Z is 4-alkoxy-phenyl, 4-alkoxynaphthyl, 2-(3,5-dialkoxyphenyl)ethenyl, 2-(2-furyl)- ethenyl, 2-(5-alkyl-2-furyl)ethenyl, 3,4-methylenedioxyphenyl or 2-(3,4-methylenedioxyphenyl) ethenyl.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

* NOTICES *

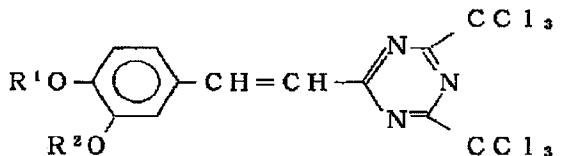
JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

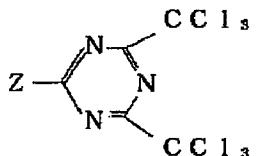
CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] (A) the resinous principle which consists of alkali fusibility resin and alkoxy methylation amino resin -- receiving -- (B) (b) general formula [** 1]



They are the triazine compound expressed with (R1 and R2 in a formula being the alkyl group of carbon numbers 1-3, respectively, and differing even if they are mutually the same) or the triazine compound of a ** (b) component, and a (b) general formula [** 2].



Z in [type 4-alkoxyphenyl radical, a 4-alkoxy naphthyl group, 2-(3, 5-dialkoxy phenyl) ethenyl radical, 2-(2-furil) ethenyl radical, 2-(5-alkyl-2-furil) ethenyl radical, The negative-mold radiation sensitivity resist constituent characterized by blending what combined the triazine compound expressed with] which is 3 and 4-methylenedioxophenyl radical or 2-(3, 4-methylenedioxophenyl) ethenyl radical.

[Claim 2] (A) The negative-mold radiation sensitivity resist constituent according to claim 1 which has the blending ratio of coal of the alkali fusibility resin in a component,

and alkoxy methylation amino resin in the range of 60:40 thru/or 99:1 by the weight ratio.

[Claim 3] (A) The negative-mold radiation sensitivity resist constituent according to claim 1 or 2 in the range whose loadings of the (B) component to a component are 0.5 – 15 % of the weight.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] This invention has a new negative-mold radiation sensitivity resist constituent, the high definition which was suitable for micro processing in the electronic industry field, such as manufacture of a semiconductor device, and processing of the transparency electric conduction film for liquid crystal displays, when saying in more detail, and high sensibility, and relates to the negative-mold radiation sensitivity resist constituent which can moreover give the resist pattern of a good profile configuration.

[0002]

[Description of the Prior Art] In recent years, the advance of the densification in a semiconductor device and high integration is remarkable, and the definition in the ultra-fine processing technology is increasingly required to a submicron field. And Deep which is the ultraviolet rays of short wavelength in order to need micro processing 0.5 micrometers or less also about a lithography technique in use in the manufacture field of a semiconductor device and to respond to this The light source which emits light in single wavelength, such as UV, i line, and g line, and an excimer laser and KrF laser (wavelength of 248nm) are beginning to be used, and also development of the resist which induces an electron ray and X-rays is furthered.

[0003] About the negative-resist constituent which suits such a radiation, the various researches which used the trichloromethyl-ized triazine compound as a photopolymerization initiator or a photo-oxide generating agent are made positively in recent years. For example, a monomer with an ethylene nature partial saturation radical (JP,54-74887,A), The compound which has at least one ethylene nature partial saturation double bond and in which addition polymerization is possible (JP,54-151024,A), The resist constituent by combination with polymerization nature monomer components, such as a monomer (JP,60-105667,A) which carries out a

polymerization with a free radical or an acid, The resist constituent by combination with the resinous principle of cresol novolak resin, alkoxy methylation melamine resin (JP,2-146044,A), polyhydroxy styrene (JP,4-136858,A), etc. for which a bridge can be constructed is proposed.

[0004] However, it sets to these resist constituents. And the cross-section configuration of the resist pattern obtained lengthens SUSO, and a profile configuration tends to worsen. Upwards high definition is not acquired and it is Deep. UV, i line, g line, an excimer laser, There is a fault of not having practical sensibility to radiations, such as an electron ray and X-rays, and sublimate at the time of the postbake after a triazine compound with comparatively high sublimability developing negatives, and it adheres to a processing indoor wall in a crystallized state. When this fell on a processed substrate front face, it had become the cause of the abnormalities of lifting pattern formation in poor etching at the time of etching.

[0005] Thus, the actual condition is that the thing still practical about the negative-resist constituent containing the trichloromethyl-ized triazine compound as a sensitization agent used in the lithography technique using the various above mentioned radiations which can respond to especially micro processing 0.5 micrometers or less is not obtained.

[0006] For this reason, in the manufacture field of a semiconductor device or a liquid crystal display component, poor etching is not caused, it excels in definition and the profile configuration of a resist pattern, and development of the negative-mold radiation sensitivity resist constituent with high sensibility to various radiations is desired strongly.

[0007]

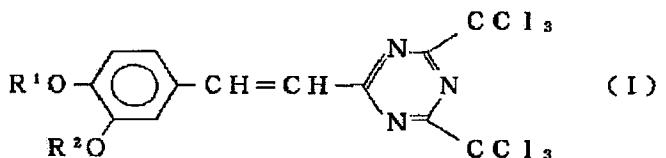
[Problem(s) to be Solved by the Invention] This invention is made for the purpose of offering a negative-mold radiation sensitivity resist constituent with the high sensibility which can realize good pattern formation, without causing poor etching, while responding to various radiations and excelling in the profile configuration of a resist pattern by high definition, in order to reply to such a request.

[0008]

[Means for Solving the Problem] this invention persons came to make this invention for the ability of that purpose to be attained based on a header and this knowledge by blending a specific triazine compound with the resinous principle which consists of alkali fusibility resin and alkoxy methylation amino resin, as a result of repeating research wholeheartedly that a negative-mold radiation sensitivity resist constituent suitable as an object for micro processing should be developed.

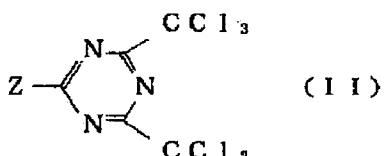
[0009] namely, the resinous principle to which this invention changes from (A) alkali fusibility resin and alkoxy methylation amino resin -- receiving -- (B) (**) -- a general formula (I)

[Formula 3]



the triazine compound expressed with (R1 and R2 in a formula being the alkyl group of carbon numbers 1-3, respectively, and differing even if they are mutually the same), or ** (**) -- the triazine compound of a component, and (**) -- a general formula (II)

[Formula 4]



Z in [type 4-alkoxyphenyl radical, a 4-alkoxy naphthyl group, 2-(3, 5-dialkoxy phenyl) ethenyl radical, 2-(2-furil) ethenyl radical, 2-(5-alkyl-2-furil) ethenyl radical, The negative-mold radiation sensitivity resist constituent characterized by blending what combined the triazine compound expressed with] which is 3 and 4-methylenedioxophenyl radical or 2-(3, 4-methylenedioxophenyl) ethenyl radical is offered.

[0010] As alkali fusibility resin used for this invention constituent, the copolymer of novolak resin, acrylic resin, styrene, and an acrylic acid, the polymer of hydroxystyrene and a copolymer, a Pori alpha-methylvinyl phenol, etc. are mentioned, for example, especially, polyhydroxy styrene and novolak resin are desirable and alkali fusibility novolak resin is still more desirable. About this alkali fusibility novolak resin, there is especially no limit and what carried out condensation of aromatic series hydroxy compounds, such as what is commonly used as matter for coat formation in the positive type photoresist constituent conventionally, for example, a phenol, cresol, and a xlenol, and the aldehydes, such as formaldehyde, to the bottom of existence of an acid catalyst is used. the weight average molecular weight which cut the low-molecular field as this alkali fusibility novolak resin -- 2000-20000 -- the thing of the range of 3000-15000 is preferably desirable.

[0011] The alkali fusibility novolak resin suitably used by this invention can be manufactured by carrying out the condensation reaction of the mixed phenolic compound and formalin which contain at least one sort at a predetermined rate chosen from phenol, m-cresol and p-cresol, 2, and 5-xylenol and 3,5-xylenol, respectively under existence of an acid catalyst. When taking amelioration of the profile of a resist pattern into consideration in this invention, what used 30 % of the weight or more of m-cresol is suitable.

[0012] although there is especially no limit and a well-known thing can be used about polyhydroxy styrene on the other hand -- weight average molecular weight 3000-50000 -- the thing of the range of 5000-30000 is preferably suitable.

[0013] In this invention constituent, especially as alkoxy methylation amino resin which is another resinous principle of the (A) component, methoxymethyl-ized melamine resin, ethoxymethyl-ized melamine resin, propoxy methylation melamine resin, butoxy methylation melamine resin, a methoxymethyl-ized urea-resin, an ethoxymethyl-ized urea-resin, a propoxy methylation urea-resin, a butoxy methylation urea-resin, etc. are mentioned to alkoxy methylation melamine resin, an alkoxy methylation urea-resin, and a concrete target, and these may be used independently and may be used combining two or more sorts. These alkoxy methylation amino resin can be manufactured by making this etherify with lower alcohol, such as methyl alcohol, ethyl alcohol, propyl alcohol, and butyl alcohol, and taking out the resin which subsequently cools reaction mixture and deposits, after making a melamine or a urea, and formalin react to the bottom of an acid catalyst for example, in an ebullition water solution and obtaining a condensate.

[0014] Especially in said alkoxy methylation amino resin, alkoxy methylation melamine resin is desirable and, as for this alkoxy methylation melamine resin, what is obtained by etherifying the methylol radical of the methylol-ized melamine obtained by the conventional method, and etherified the methylol radical 3.5 or more preferably an average of 2.5 or more is desirable. NIKARAKKU Mx-750 marketed practically, NIKARAKKU Mx-706, NIKARAKKU Mx-101, NIKARAKKU Mx-032, NIKARAKKU Mx-708, NIKARAKKU Mx-40, NIKARAKKU Mx-31, NIKARAKKU Ms-11, NIKARAKKU Mw-22, NIKARAKKU Mw-30 (above, made in Sanwa Chemical), etc. can be used preferably. These may be independent or may be used combining two or more sorts.

[0015] next, this invention constituent -- setting -- as the (B) component -- (**) -- the triazine compound expressed with a general formula (I), or ** (**) -- the triazine compound of a component, and (**) -- what combined the triazine compound expressed with a general formula (II) is used.

[0016] said (**) -- as a triazine compound expressed with the general formula (I) of a component For example, 2-[2-(3, 4-dimethoxy phenyl) ethenyl]-4, 6-bis(trichloromethyl)-1,3,5-triazine, 2-[2-(3-methoxy-4-ethoxy phenyl) ethenyl]-4, 6-bis(trichloromethyl)-1,3,5-triazine, 2-[2-(3-methoxy-4-propoxy phenyl) ethenyl]-4, 6-bis(trichloromethyl)-1,3,5-triazine, 2-[2-(3-ethoxy-4-methoxypheny) ethenyl]-4, 6-bis(trichloromethyl)-1,3,5-triazine, 2-[2-(3, 4-diethoxy phenyl) ethenyl]-4, 6-bis(trichloromethyl)-1,3,5-triazine, 2-[2-(3-ethoxy-4-propoxy phenyl) ethenyl]-4, 6-bis(trichloromethyl)-1,3,5-triazine, 2-[2-(3-propoxy-4-methoxypheny) ethenyl]-4, 6-bis(trichloromethyl)-1,3,5-triazine, 2-[2-(3-propoxy-4-ethoxy phenyl) ethenyl]-4, 6-bis(trichloromethyl)-1,3,5-triazine, 2-[2-(3, 4-dipropoxy phenyl) ethenyl]-4 and 6-bis(trichloromethyl)-1,3,5-triazine etc. can be mentioned. These triazine compounds may be used independently and may be used combining two or more sorts. [0017] on the other hand -- said (**) -- (**) which combines with the triazine compound of a component according to a request, and is used -- as a triazine compound expressed with said general formula (II) of a component For example, 2-(4-methoxypheny)-4, 6-bis(trichloromethyl)-1,3,5-triazine, 2-(4-ethoxy phenyl)-4, 6-bis(trichloromethyl)-1,3,5-triazine, 2-(4-propoxy phenyl)-4, 6-bis(trichloromethyl)-1,3,5-triazine, 2-(4-butoxy phenyl)-4, 6-bis(trichloromethyl)-1,3,5-triazine, 2-(4-methoxy naphthyl)-4, 6-bis(trichloromethyl)-1,3,5-triazine, 2-(4-ethoxy naphthyl)-4, 6-bis(trichloromethyl)-1,3,5-triazine, 2-(4-propoxy naphthyl)-4, 6-bis(trichloromethyl)-1,3,5-triazine, 2-(4-butoxy naphthyl)-4, 6-bis(trichloromethyl)-1,3,5-triazine, 2-(4-methoxy-6-carboxy naphthyl)-4, 6-bis(trichloromethyl)-1,3,5-triazine, 2-(4-methoxy-6-hydroxy naphthyl)-4, 6-bis(trichloromethyl)-1,3,5-triazine, 2-[2-(2-furil) ethenyl]-4, 6-bis(trichloromethyl)-1,3,5-triazine, 2-[2-(5-methyl-2-furil) ethenyl]-4, 6-bis(trichloromethyl)-1,3,5-triazine, 2-[2-(5-ethyl-2-furil) ethenyl]-4, 6-bis(trichloromethyl)-1,3,5-triazine, 2-[2-(5-propyl-2-furil) ethenyl]-4, 6-bis(trichloromethyl)-1,3,5-triazine, 2-[2-(3, 5-dimethoxy phenyl) ethenyl]-4, 6-bis(trichloromethyl)-1,3,5-triazine, 2-[2-(3-methoxy-5-ethoxy phenyl) ethenyl]-4, 6-bis(trichloromethyl)-1,3,5-triazine, 2-[2-(3-methoxy-5-propoxy phenyl) ethenyl]-4, 6-bis(trichloromethyl)-1,3,5-triazine, 2-[2-(3-ethoxy-5-methoxypheny) ethenyl]-4, 6-bis(trichloromethyl)-1,3,5-triazine, 2-[2-(3, 5-diethoxy phenyl) ethenyl]-4, 6-bis(trichloromethyl)-1,3,5-triazine, 2-[2-(3-ethoxy-5-propoxy phenyl) ethenyl]-4, 6-bis(trichloromethyl)-1,3,5-triazine, 2-[2-(3-propoxy-5-methoxypheny) ethenyl]-4, 6-bis(trichloromethyl)-1,3,5-triazine, 2-[2-(3-propoxy-5-ethoxy phenyl) ethenyl]-4,

6-bis(trichloromethyl)-1,3,5-triazine, 2-[2-(3, 5-dipropoxy phenyl) ethenyl]-4, 6-bis(trichloromethyl)-1,3,5-triazine, 2-(3, 4-methylenedioxyphenyl)-4, 6-bis(trichloromethyl)-1,3,5-triazine, 2-[2-(3, 4-methylenedioxyphenyl) ethenyl]-4, and 6-bis(trichloromethyl)-1,3,5-triazine etc. is mentioned. One sort of these triazine compounds may be used and they may be used combining two or more sorts.

[0018] Especially a desirable thing in the trichloromethyl-ized triazine compound of said (b) component 2-(4-methoxyphenyl)-4, 6-bis(trichloromethyl)-1,3,5-triazine, 2-[2-(5-methyl-2-furil) ethenyl]-4, 6-bis(trichloromethyl)-1,3,5-triazine, It is 2-(3, 4-methylenedioxyphenyl)-4 and 6-bis(trichloromethyl)-1,3,5-triazine, and these are together put at the triazine compound of a (b) component, and a rate of arbitration, and are used.

[0019] As advantageous combination of a ** (b) component and a (b) component (1) -- (**) -- what combined 2-(4-alkoxyphenyl)-4 and 6-bis(trichloromethyl)-1,3,5-triazine to the component -- (2) -- (**) -- what combined 2-(3, 4-methylenedioxyphenyl)-4 and 6-bis(trichloromethyl)-1,3,5-triazine to the component -- (3) -- (**) -- what combined 2-[2-(5-alkyl-2-furil) ethenyl]-4 and 6-bis(trichloromethyl)-1,3,5-triazine to the component -- (4) As opposed to a (b) component What consists of three components which combined 2-[2-(5-alkyl-2-furil) ethenyl]-4 and 6-bis(trichloromethyl)-1,3,5-triazine and 2-(3, 4-methylenedioxyphenyl)-4 and 6-bis(trichloromethyl)-1,3,5-triazine, And (5) (b) components are received. What consists of three components which combined 2-(3, 4-methylenedioxyphenyl)-4 and 6-bis(trichloromethyl)-1,3,5-triazine and 2-(4-alkoxyphenyl)-4 and 6-bis(trichloromethyl)-1,3,5-triazine Although it can mention, what consists of three components of (4) and (5) in these combination, and the thing which consists of three components of (4) especially are suitable. moreover, (**) -- although it is desirable to be contained 50% or more on weight criteria to the amount of the whole triazine compound as for the blending ratio of coal of a component -- (**) -- when 2-(3, 4-methylenedioxyphenyl)-4 and 6-bis(trichloromethyl)-1,3,5-triazine is used for a component, a (b) component and the total quantity of this should just be 50% or more to triazine compound all weight. [0020] As for the alkali fusibility resin and alkoxy methylation amino resin of the (A) component, about the blending ratio of coal of each of said component in this invention constituent, it is desirable for a weight ratio to use at 60:40 thru/or 99:1, and a rate that is preferably set to 75:25 thru/or 98:2. If the rate of these resinous principles deviates from said range, even if it blends the (B) component, the resist constituent of high performance will not be obtained.

[0021] moreover, the (B) component, i.e., (**), -- the triazine compound independence of a component, or (**) -- a component and (**) -- the triazine compound which consists of combination with a component is preferably blended in 1 – 10% of the weight of the range 0.5 to 15% of the weight to the aforementioned (A) component. Since the solubility over the alkali water solution of a resist will worsen and development nature will fall if the purpose of this invention is not fully attained at less than 0.5 % of the weight and these loadings exceed 15 % of the weight, it is not desirable.

[0022] this invention constituent can be made to contain additives of common use, such as a coloring agent for making the additional resin for improving the engine performance of the additive which is compatible in the range which does not spoil the purpose of this invention if needed, for example, the resist film, etc., a plasticizer, a stabilizer, a surfactant, and the developed image much more in visible, and a sensitizer for raising the sensitization effectiveness more, a color for antihalation.

[0023] As for this invention constituent, it is advantageous to dissolve in an organic solvent and to use said each component in the form of a solution. As such an organic solvent, for example An acetone, a methyl ethyl ketone, A cyclohexanone, isobutyl methyl ketone, isoamyl methyl ketone, Ketones, such as a 1, 1, and 1-trimethyl acetone; Ethylene glycol, The monomethyl ether of propylene glycol, diethylene-glycol, and ethylene glycol mono-acetate or diethylene-glycol mono-acetate, The monoethyl ether, the monopropyl ether, mono-isopropyl ether, Polyhydric alcohol and the derivatives of those, such as the monobutyl ether or the monophenyl ether; Ring type ether; and methyl acetate like dioxane, Ester, such as ethyl acetate, butyl acetate, methyl lactate, ethyl lactate, methyl pyruvate, pyruvic-acid ethyl, and 3-ethoxy ethyl propionate, can be mentioned. These may be independent, or may mix and use two or more sorts.

[0024] Next, if how to form a detailed pattern is explained using the solution of the negative-mold radiation sensitivity resist constituent prepared by doing in this way On a substrate like a silicon wafer, the solution of this resist constituent is first applied with a spinner etc. g line, i line, Deep after drying and preparing a radiation induction layer Heat-treatment is performed, after irradiating UV, an excimer laser, and X-rays alternatively through a mask, or scanning an electron ray and irradiating it.

Subsequently For example, by developing negatives using organic alkali water solutions, such as 2 – 10% of the weight of tetramethylammonium hydroxide, and a choline, dissolution removal is carried out alternatively and a non-irradiating part can form the resist pattern excellent in the profile configuration.

[0025]

[Effect of the Invention] since an improvement of prevention of contamination of a processing indoor wall with the triazine compound sublimated at the time of postbake, and poor etching accord to fall of a up to [the processed substrate front face of this affix] further and a poor pattern be realize and it have high sensibility to various radiations, the negative mold radiation sensitivity resist constituent of this invention be use suitable for manufacture of the device of the semi-conductor with which especially micro processing-ization progress, while being able to form the resist pattern excellent in definition and a profile configuration.

[0026]

[Example] Next, although an example explains this invention to a detail further, this invention is not limited at all by these examples. In addition, whenever [in each example / sublimability] is evaluated as follows.

[0027] Whenever [sublimability]; the obtained wafer, and it observed whether the crystal of a triazine compound would be accepted in a processing indoor wall, and the following criteria showed it. [160 degrees C] [for 90 seconds]

O : As for a crystal, after 300-sheet BEKU is not accepted.

O : A crystal is accepted after 200-299-sheet BEKU.

**: A crystal is accepted after 100-199-sheet BEKU.

x: A crystal is accepted after 50-99-sheet BEKU.

[0028] 1m-cresol of examples and p-cresol are mixed at a rate of 70:30 by the weight ratio. Formalin is added to this. A resinous principle is received in NIKARAKKU Mw-30 (made in Sanwa Chemical) which is 25g (weight average molecular weight 6000) of cresol novolak resin and alkoxy methylation melamine resin which condensed with the conventional method and were obtained using the oxalic acid catalyst. After dissolving 3 % of the weight (0.75g) in 100g of ethyl lactates, this solution is received at the total quantity of cresol novolak resin and alkoxy methylation melamine resin. The resist solution was obtained by carrying out pressure filtration of what added 2-[2-(3, 4-dimethoxy phenyl) ethenyl]-4 and 6-bis(trichloromethyl)-1,3,5-triazine at 3% of the weight of a rate, and was dissolved using the membrane filter of 0.2 micrometers of apertures.

[0029] Next, 1.0-micrometer thickness resist layer was formed by carrying out a spin coat for 20 seconds by 4000rpm, and drying for 90 seconds at 90 degrees C on a hot plate on the 5 inch silicon wafer which carried out surface preparation of the obtained resist solution by leaving it for 7 minutes in a hexamethyldisilazane ambient atmosphere. By contraction projection aligner 1505G7E for g lines (NIKON CORP.

make), after exposing g line alternatively, heat-treatment is performed in the formed resist layer for 90 seconds at 110 degrees C. Subsequently, subsequently After carrying out dissolution removal of the non-irradiating part of g line by carrying out a dipping to a tetramethylammonium hydroxide water solution for about 1 minute at 23 degrees C 2.38% of the weight, this wafer, and the resist pattern was obtained. [on the hot plate] [160 degrees C] [for 90 seconds] This resist pattern was a 0.50-micrometer resist pattern which has the good profile configuration which rose steeply perpendicularly from the silicon wafer side. Moreover, although 300 wafers were processed by same actuation, the deposit of the crystal of a triazine compound was not found by the processing indoor wall.

[0030] the mixed rate of an example 2 – 9 alkoxy methylation amino resin — 5 % of the weight (1.25g) — moreover, except having changed the class and loadings of a triazine compound, as shown in Table 1, the same actuation as an example 1 was performed, and it asked for whenever [sublimability / at the time of the postbake of each resist], and, sensibility. The result is shown in Table 1.

[0031]

[Table 1]

実施例	トリアジン化合物		昇華性度	感度 (m s)
	種類	配合量(重量%)		
2	T ₄	5	◎	120
3	T ₄ : T ₂	5 : 5	◎	80
4	T ₄ : T ₁	5 : 5	◎	110
5	T ₄ : T ₃	5 : 5	◎	110
6	T ₄ : T ₃ : T ₂	3 : 3 : 4	◎	100
7	T ₄ : T ₃ : T ₁	3 : 3 : 4	◎	150
8	T ₄ : T ₂ : T ₁	5 : 3 : 2	◎	100
9	T ₄ : T ₃ : T ₂	5 : 5 : 5	◎	70

[0032] the mixed rate of the example 1 of a comparison – 5 alkoxy methylation amino resin — 5 % of the weight (1.25g) — moreover, except having changed the class and loadings of a triazine compound, as shown in Table 2, the same actuation as an example 1 was performed, and it asked for whenever [sublimability / at the time of the postbake of each resist]. The result is shown in Table 2.

[0033]

[Table 2]

比較例	トリアジン化合物		昇華性度
	種類	配合量(重量%)	
1	T ₂	15	×
2	T ₁	15	×
3	T ₂ : T ₁	5 : 5	×
4	T ₃ : T ₂	5 : 5	△
5	T ₃ : T ₁	5 : 5	△

[0034] In Table 1 and 2, T1, T2, T3, and T four show the semantics as follows, respectively.

T1:2-4, 6-screw (4-methoxyphenyl) - 1,3,5-triazine T2:2-[2-(5-methyl-2-furil) ethenyl]-4, 6-bis(trichloromethyl)-1,3,5-triazine T3:2-(3, 4-methylenedioxyphenyl)-4, 6-screw (Trichloromethyl) (Trichloromethyl) - 1,3,5-triazine T4:2-[2-(3, 4-dimethoxy phenyl) ethenyl]-4, 6-bis(trichloromethyl)-1,3,5-triazine

[Translation done.]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-134412

(43)公開日 平成7年(1995)5月23日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
G 03 F 7/038	505			
7/004	503			
7/029				
H 01 L 21/027		7352-4M	H 01 L 21/30 502 R	審査請求 未請求 請求項の数3 OL (全7頁)

(21)出願番号 特願平5-282824

(22)出願日 平成5年(1993)11月11日

(71)出願人 000220239

東京応化工業株式会社

神奈川県川崎市中原区中丸子150番地

(72)発明者 小林 政一

神奈川県川崎市中原区中丸子150番地 東
京応化工業株式会社内

(72)発明者 山崎 浩幸

神奈川県川崎市中原区中丸子150番地 東
京応化工業株式会社内

(72)発明者 原田 康一郎

神奈川県川崎市中原区中丸子150番地 東
京応化工業株式会社内

(74)代理人 弁理士 阿形 明 (外1名)

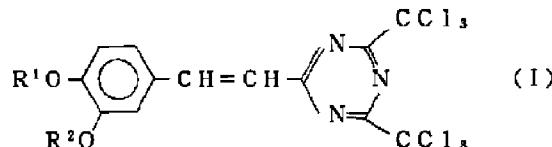
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 ネガ型放射線感応性レジスト組成物

(57)【要約】

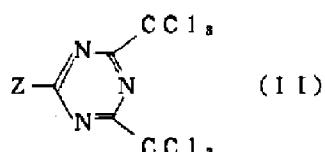
【構成】 (A) アルカリ可溶性樹脂とアルコキシメチル化アミノ樹脂から成る樹脂成分に対し、(B) 下記一般式(I)で表わされるトリアジン化合物、又はこのものと下記一般式(I I)で表わされるトリアジン化合物とを組み合わせたものを配合して成るネガ型放射線感応性レジスト組成物である。

【化1】



コキシフェニル基、4-アルコキシナフチル基、2-(3,5-ジアルコキシフェニル)エテニル基、2-(2-フリル)エテニル基、2-(5-アルキル-2-フリル)エテニル基、3,4-メチレンジオキシフェニル基又は2-(3,4-メチレンジオキシフェニル)エテニル基]

【効果】 高い解像性及び高い感度を有し、かつ良好なプロファイル形状のレジストパターンを与えることができ、半導体デバイスの製造や液晶表示用の透明導電膜の加工などに好適に用いられる。

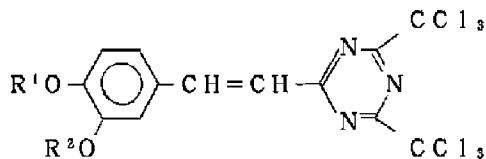


[R¹、R²は炭素数1~3のアルキル基、Zは4-アル

【特許請求の範囲】

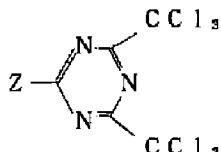
【請求項1】 (A) アルカリ可溶性樹脂とアルコキシメチル化アミノ樹脂から成る樹脂成分に対し、(B) (イ) 一般式

【化1】



(式中のR¹及びR²はそれぞれ炭素数1～3のアルキル基であり、それらはたがいに同一でも異なっていてもよい)で表わされるトリアジン化合物、又は該(イ)成分のトリアジン化合物と(ロ)一般式

【化2】



[式中のZは4-アルコキシフェニル基、4-アルコキシナフチル基、2-(3,5-ジアルコキシフェニル)エテニル基、2-(2-フリル)エテニル基、2-(5-アルキル-2-フリル)エテニル基、3,4-メチレンジオキシフェニル基又は2-(3,4-メチレンジオキシフェニル)エテニル基である]で表わされるトリアジン化合物とを組み合わせたものを配合したことを特徴とするネガ型放射線感応性レジスト組成物。

【請求項2】 (A) 成分中のアルカリ可溶性樹脂とアルコキシメチル化アミノ樹脂との配合割合が重量比で60:40ないし99:1の範囲にある請求項1記載のネガ型放射線感応性レジスト組成物。

【請求項3】 (A) 成分に対する(B)成分の配合量が0.5～1.5重量%の範囲にある請求項1又は2記載のネガ型放射線感応性レジスト組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、新規なネガ型放射線感応性レジスト組成物、さらに詳しくいえば、半導体デバイスの製造、液晶表示用の透明導電膜の加工など電子工業分野における微細加工に適した高い解像性及び高い感度を有し、しかも良好なプロファイル形状のレジストパターンを与えうるネガ型放射線感応性レジスト組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 近年、半導体デバイスにおける高密度化、高集積度化の進歩は著しく、その微細加工技術における解像性は、サブミクロン領域まで要求されるようになってきている。そして、半導体デバイスの製造分野において主流となっているリソグラフィー技術に関するもの、0.5 μm以下の微細加工が必要とされ、これに応

えるために、短波長の紫外線であるDeep UV、i線及びg線などの単波長を発光する光源や、エキシマレーザー、KrFレーザー(波長248 nm)が使用され始めているほか、電子線やエックス線に感応するレジストの開発も進められている。

【0003】 このような放射線に適合するネガ型レジスト組成物について、トリクロロメチル化トリアジン化合物を光重合開始剤又は光酸発生剤として用いた種々の研究が近年積極的になされており、例えばエチレン性不飽和基をもつ单量体(特開昭54-74887号公報)、エチレン性不飽和二重結合を少なくとも1個有する付加重合可能な化合物(特開昭54-151024号公報)、フリーラジカル又は酸により重合する单量体(特開昭60-105667号公報)などの重合性モノマー成分との組合せによるレジスト組成物、クレゾールノボラック樹脂、アルコキシメチル化メラミン樹脂(特開平2-146044号公報)、ポリヒドロキシスチレン(特開平4-136858号公報)などの架橋可能な樹脂成分との組合せによるレジスト組成物が提案されている。

【0004】 しかしながら、これらのレジスト組成物においては、それから得られるレジストパターンの断面形状がスソを引きプロファイル形状が悪くなりやすく、高解像性が得られない上に、Deep UV、i線、g線、エキシマレーザー、電子線、エックス線などの放射線に対して実用的な感度を有していないという欠点があり、また比較的昇華性の高いトリアジン化合物が現像後のポストペーク時に昇華し、処理室内壁に結晶状態で付着して、これが被処理基板表面上に落下することにより、エッティング時にエッティング不良を起こしパターン形成の異常の原因となっていた。

【0005】 このように、特に0.5 μm以下の微細加工に対応できる前記した各種放射線を利用したリソグラフィー技術において用いられる感光剤としてのトリクロロメチル化トリアジン化合物を含有するネガ型レジスト組成物については、まだ実用的なものは得られていないのが実情である。

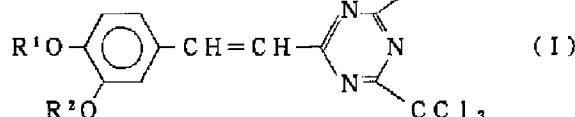
【0006】 このため、半導体デバイスや液晶表示素子の製造分野においては、エッティング不良を起こさず、解像性及びレジストパターンのプロファイル形状に優れ、かつ各種放射線に対する感度の高いネガ型放射線感応性レジスト組成物の開発が強く望まれている。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、このような要望にこたえるため、各種放射線に対して感応し、高解像性でレジストパターンのプロファイル形状に優れるとともに、エッティング不良を起こすことなく、良好なパターン形成が実現できる感度の高いネガ型放射線感応性レジスト組成物を提供することを目的としてなされたものである。

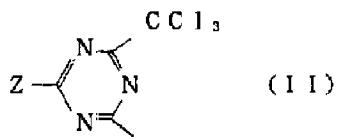
【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、微細加工用として好適なネガ型放射線感応性レジスト組成物を開発すべく銳意研究を重ねた結果、アルカリ可溶性樹脂とアルコキシメチル化アミノ樹脂から成る樹脂成分に、特定のトリアジン化合物を配合することにより、その目*



(式中のR¹及びR²はそれぞれ炭素数1～3のアルキル基であり、それらはたがいに同一でも異なっていてもよい)で表わされるトリアジン化合物、又は該(イ)成分のトリアジン化合物と(ロ)一般式(I I)

【化4】



[式中のZは4-アルコキシフェニル基、4-アルコキシナフチル基、2-(3,5-ジアルコキシフェニル)エテニル基、2-(2-フリル)エテニル基、2-(5-アルキル-2-フリル)エテニル基、3,4-メチレンジオキシフェニル基又は2-(3,4-メチレンジオキシフェニル)エテニル基である]で表わされるトリアジン化合物とを組み合わせたものを配合したことを特徴とするネガ型放射線感応性レジスト組成物を提供するものである。

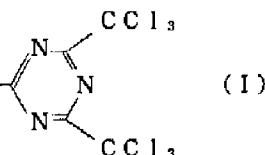
【0010】本発明組成物に用いるアルカリ可溶性樹脂としては、例えばノボラック樹脂、アクリル樹脂、スチレンとアクリル酸との共重合体、ヒドロキシスチレンの重合体及び共重合体、ポリα-メチルビニルフェノールなどが挙げられ、中でもポリヒドロキシスチレン、ノボラック樹脂が好ましく、さらには、アルカリ可溶性ノボラック樹脂が最も好ましい。このアルカリ可溶性ノボラック樹脂については特に制限はなく、従来ポジ型ホトレジスト組成物において被膜形成用物質として慣用されているもの、例えばフェノール、クレゾール、キシレノールなどの芳香族ヒドロキシ化合物とホルムアルデヒドなどのアルデヒド類とを酸性触媒の存在下に縮合させたものなどが用いられる。このアルカリ可溶性ノボラック樹脂としては、低分子領域をカットした重量平均分子量が2000～20000、好ましくは3000～15000の範囲のものが好ましい。

【0011】本発明で好適に用いるアルカリ可溶性ノボラック樹脂は、例えばフェノール、m-クレゾールとp-クレゾール、2,5-キシレノール及び3,5-キシレノールの中から選ばれた少なくとも1種とをそれぞれ所定の割合で含有する混合フェノール性化合物とホルマリンとを、酸触媒の存在下で縮合反応させることにより

*的を達成しうることを見出し、この知見に基づいて本発明をなすに至った。

【0009】すなわち、本発明は、(A)アルカリ可溶性樹脂とアルコキシメチル化アミノ樹脂から成る樹脂成分に対し、(B)(イ)一般式(I)

【化3】



製造することができる。本発明においてレジストパターンのプロファイルの改良を考慮する場合には、m-クレゾール30重量%以上を用いたものが好適である。

【0012】一方、ポリヒドロキシスチレンについては、特に制限はなく、公知のものを用いることができるが、重量平均分子量3000～50000、好ましくは5000～30000の範囲のものが好適である。

【0013】本発明組成物において、(A)成分のもう一方の樹脂成分であるアルコキシメチル化アミノ樹脂としては、特にアルコキシメチル化メラミン樹脂やアルコキシメチル化尿素樹脂、具体的にはメトキシメチル化メラミン樹脂、エトキシメチル化メラミン樹脂、プロポキシメチル化メラミン樹脂、ブトキシメチル化メラミン樹脂、メトキシメチル化尿素樹脂、エトキシメチル化尿素樹脂、プロポキシメチル化尿素樹脂、ブトキシメチル化尿素樹脂などが挙げられ、これらは単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせて用いてもよい。これらのアルコキシメチル化アミノ樹脂は、例えば沸騰水溶液中でメラミン又は尿素とホルマリンを酸触媒下に反応させて縮合物を得たのち、これをメチルアルコール、エチルアルコール、プロピルアルコール、ブチルアルコールなどの低級アルコール類でエーテル化させ、次いで反応液を冷却して析出する樹脂を取り出すことにより、製造することができる。

【0014】前記アルコキシメチル化アミノ樹脂の中では、特にアルコキシメチル化メラミン樹脂が好ましく、このアルコキシメチル化メラミン樹脂は、常法により得られたメチロール化メラミンのメチロール基をエーテル化することにより得られるもので、メチロール基を平均2.5以上、好ましくは3.5以上エーテル化したものが好ましい。実用上は市販されているニカラックMx-750、ニカラックMx-706、ニカラックMx-101、ニカラックMx-032、ニカラックMx-708、ニカラックMx-40、ニカラックMx-31、ニカラックMs-11、ニカラックMw-22、ニカラックMw-30(以上、三和ケミカル社製)などを好ましく使用することができる。これらは単独でも、また2種以上を組み合わせて用いてもよい。

【0015】次に、本発明組成物においては、(B)成分として、(イ)一般式(I)で表わされるトリアジン

化合物、又は該(イ)成分のトリアジン化合物と(ロ)一般式(I I)で表わされるトリアジン化合物とを組み合わせたものが用いられる。

【0016】前記(イ)成分の一般式(I)で表わされるトリアジン化合物としては、例えば2-[2-(3,4-ジメトキシフェニル)エテニル]-4,6-ビス(トリクロロメチル)-1,3,5-トリアジン、2-[2-(3-メトキシ-4-エトキシフェニル)エテニル]-4,6-ビス(トリクロロメチル)-1,3,5-トリアジン、2-[2-(3-メトキシ-4-プロポキシフェニル)エテニル]-4,6-ビス(トリクロロメチル)-1,3,5-トリアジン、2-[2-(3-エトキシ-4-メトキシフェニル)エテニル]-4,6-ビス(トリクロロメチル)-1,3,5-トリアジン、2-[2-(3,4-ジエトキシフェニル)エテニル]-4,6-ビス(トリクロロメチル)-1,3,5-トリアジン、2-[2-(3-エトキシ-4-プロポキシフェニル)エテニル]-4,6-ビス(トリクロロメチル)-1,3,5-トリアジン、2-[2-(3-プロポキシ-4-メトキシフェニル)エテニル]-4,6-ビス(トリクロロメチル)-1,3,5-トリアジン、2-[2-(3-プロポキシ-4-エトキシフェニル)エテニル]-4,6-ビス(トリクロロメチル)-1,3,5-トリアジンなどを挙げることができる。これらのトリアジン化合物は単独で用いてもよいし、また2種以上を組み合わせて用いてもよい。

【0017】一方、前記(イ)成分のトリアジン化合物と、所望に応じて組み合わせて用いられる(ロ)成分の前記一般式(I I)で表わされるトリアジン化合物としては、例えば2-(4-メトキシフェニル)-4,6-ビス(トリクロロメチル)-1,3,5-トリアジン、2-(4-エトキシフェニル)-4,6-ビス(トリクロロメチル)-1,3,5-トリアジン、2-(4-プロポキシフェニル)-4,6-ビス(トリクロロメチル)-1,3,5-トリアジン、2-(4-ブトキシフェニル)-4,6-ビス(トリクロロメチル)-1,3,5-トリアジン、2-(4-メトキシナフチル)-4,6-ビス(トリクロロメチル)-1,3,5-トリアジン、2-(4-エトキシナフチル)-4,6-ビス(トリクロロメチル)-1,3,5-トリアジン、2-(4-プロポキシナフチル)-4,6-ビス(トリクロロメチル)-1,3,5-トリアジン、2-(4-ブトキシナフチル)-4,6-ビス(トリクロロメチル)-1,3,5-トリアジン、2-(4-メトキシ-6-カルボキシナフチル)-4,6-ビス(トリクロロメチル)-1,3,5-トリアジン、2-(4-メトキシ-6-ヒドロキシナフチル)-4,6-ビス(トリクロロメチル)-1,3,5-トリアジン、2-[2-(2-

フリル)エテニル]-4,6-ビス(トリクロロメチル)-1,3,5-トリアジン、2-[2-(5-メチル-2-フリル)エテニル]-4,6-ビス(トリクロロメチル)-1,3,5-トリアジン、2-[2-(5-エチル-2-フリル)エテニル]-4,6-ビス(トリクロロメチル)-1,3,5-トリアジン、2-[2-(5-プロピル-2-フリル)エテニル]-4,6-ビス(トリクロロメチル)-1,3,5-トリアジン、2-[2-(3,5-ジメトキシフェニル)エテニル]-4,6-ビス(トリクロロメチル)-1,3,5-トリアジン、2-[2-(3-メトキシ-5-エトキシフェニル)エテニル]-4,6-ビス(トリクロロメチル)-1,3,5-トリアジン、2-[2-(3-メトキシ-5-プロポキシフェニル)エテニル]-4,6-ビス(トリクロロメチル)-1,3,5-トリアジン、2-[2-(3-エトキシ-5-メトキシフェニル)エテニル]-4,6-ビス(トリクロロメチル)-1,3,5-トリアジン、2-[2-(3-エトキシ-5-プロポキシフェニル)エテニル]-4,6-ビス(トリクロロメチル)-1,3,5-トリアジン、2-[2-(3-エトキシ-5-メトキシフェニル)エテニル]-4,6-ビス(トリクロロメチル)-1,3,5-トリアジン、2-[2-(3-エトキシ-5-プロポキシフェニル)エテニル]-4,6-ビス(トリクロロメチル)-1,3,5-トリアジン、2-[2-(3-エトキシ-5-メトキシフェニル)エテニル]-4,6-ビス(トリクロロメチル)-1,3,5-トリアジン、2-[2-(3-エトキシ-5-プロポキシフェニル)エテニル]-4,6-ビス(トリクロロメチル)-1,3,5-トリアジン、2-[2-(3-エトキシ-5-メトキシフェニル)エテニル]-4,6-ビス(トリクロロメチル)-1,3,5-トリアジン、2-[2-(3-エトキシ-5-プロポキシフェニル)エテニル]-4,6-ビス(トリクロロメチル)-1,3,5-トリアジン、2-[2-(3-エトキシ-5-メトキシフェニル)エテニル]-4,6-ビス(トリクロロメチル)-1,3,5-トリアジンなどを挙げられる。これらのトリアジン化合物は1種用いてもよいし、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

【0018】前記(ロ)成分のトリクロロメチル化トリアジン化合物の中で特に好ましいのは、2-(4-メトキシフェニル)-4,6-ビス(トリクロロメチル)-1,3,5-トリアジン、2-[2-(5-メチル-2-フリル)エテニル]-4,6-ビス(トリクロロメチル)-1,3,5-トリアジン、2-(3,4-メチレンジオキシフェニル)-4,6-ビス(トリクロロメチル)-1,3,5-トリアジン、2-[2-(3-ブチル-4-メチレンジオキシフェニル)エテニル]-4,6-ビス(トリクロロメチル)-1,3,5-トリアジンであり、これらは(イ)成分のトリアジン化合物と任意の割合で組合わされて用いられる。

【0019】該(イ)成分と(ロ)成分との有利な組合せとしては、(1)(イ)成分に対し、2-(4-アルコキシフェニル)-4,6-ビス(トリクロロメチル)-1,3,5-トリアジンを組み合わせたもの、(2)

(イ) 成分に対し、2 - (3, 4 - メチレンジオキシフェニル) - 4, 6 - ビス (トリクロロメチル) - 1, 3, 5 - トリアジンを組み合わせたもの、(3) (イ) 成分に対し、2 - [2 - (5 - アルキル - 2 - フリル) エテニル] - 4, 6 - ビス (トリクロロメチル) - 1, 3, 5 - トリアジンを組み合わせたもの、(4) (イ) 成分に対し、2 - [2 - (5 - アルキル - 2 - フリル) エテニル] - 4, 6 - ビス (トリクロロメチル) - 1, 3, 5 - トリアジンと2 - (3, 4 - メチレンジオキシフェニル) - 4, 6 - ビス (トリクロロメチル) - 1, 3, 5 - トリアジンとを組み合わせた3成分から成るもの、及び(5) (イ) 成分に対し、2 - (3, 4 - メチレンジオキシフェニル) - 4, 6 - ビス (トリクロロメチル) - 1, 3, 5 - トリアジンと2 - (4 - アルコキシフェニル) - 4, 6 - ビス (トリクロロメチル) - 1, 3, 5 - トリアジンとを組み合わせた3成分から成るものとを挙げることができるが、これらの組合せの中でも(4) 及び(5) の3成分から成るもの、特に(4) の3成分から成るもののが好適である。また、(イ) 成分の配合割合は、トリアジン化合物全重量に対して重量基準で50%以上含まれているのが好ましいが、(ロ) 成分に2 - (3, 4 - メチレンジオキシフェニル) - 4, 6 - ビス (トリクロロメチル) - 1, 3, 5 - トリアジンを用いた場合には、(イ) 成分とこれの合計量がトリアジン化合物全重量に対し、50%以上であればよい。

【0020】本発明組成物における前記各成分の配合割合については、(A) 成分のアルカリ可溶性樹脂とアルコキシメチル化アミノ樹脂とは、重量比が60:40ないし99:1、好ましくは75:25ないし98:2になるような割合で用いるのが望ましい。これらの樹脂成分の割合が前記範囲を逸脱すると、(B) 成分を配合しても高性能のレジスト組成物が得られない。

【0021】また、(B) 成分、すなわち、(イ) 成分のトリアジン化合物単独、又は(イ) 成分と(ロ) 成分との組合せから成るトリアジン化合物は、前記の(A) 成分に対して0.5~1.5重量%、好ましくは1~1.0重量%の範囲で配合される。この配合量が0.5重量%未満では本発明の目的が十分に達成されないし、1.5重量%を超えるとレジストのアルカリ水溶液に対する溶解性が悪くなり、現像性が低下するため好ましくない。

【0022】本発明組成物には、本発明の目的を損なわない範囲で、必要に応じて相容性のある添加物、例えばレジスト膜の性能などを改良するための付加的樹脂、可塑剤、安定剤、界面活性剤、現像した像をより一層可視的にするための着色料、また、より増感効果を向上させるための増感剤やハレーション防止用染料などの慣用の添加物を含有させることができる。

【0023】本発明組成物は、前記各成分を有機溶剤に溶解して、溶液の形で用いるのが有利である。このような有機溶剤としては、例えばアセトン、メチルエチルケ

トン、シクロヘキサン、イソブチルメチルケトン、イソアミルメチルケトン、1, 1, 1 - トリメチルアセトンなどのケトン類；エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、エチレングリコールモノアセテート又はジエチレングリコールモノアセテートのモノメチルエーテル、モノエチルエーテル、モノブロピルエーテル、モノイソブロピルエーテル、モノブチルエーテル又はモノフェニルエーテルなどの多価アルコール類及びその誘導体；ジオキサンのような環式エーテル類；及び酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、乳酸メチル、乳酸エチル、ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル、3 - エトキシプロピオン酸エチルなどのエステル類を挙げることができる。これらは単独でも、また2種以上を混合して用いてもよい。

【0024】次に、このようにして調製されたネガ型放射線感応性レジスト組成物の溶液を用いて、微細パターンを形成する方法について説明すると、まずシリコンウエハーのような基板上に、該レジスト組成物の溶液をスピナーなどで塗布し、乾燥して放射線感應層を設けたのち、g線、1線、Deep UV、エキシマレーザー、エックス線をマスクを介して選択的に照射するか、電子線を走査して照射したのち、加熱処理を施し、次いで、例えば2~10重量%のテトラメチルアンモニウムヒドロキシドやコリンなどの有機アルカリ水溶液を用いて現像することにより非照射部分が選択的に溶解除去され、プロファイル形状に優れたレジストパターンを形成することができる。

【0025】

【発明の効果】本発明のネガ型放射線感応性レジスト組成物は、解像性及びプロファイル形状に優れたレジストパターンを形成しうるとともに、ポストペーク時の昇華したトリアジン化合物による処理室内壁の汚染の防止、さらに該付着物の被処理基板表面上への落下によるエッチング不良やパターン不良の改善が実現され、かつ各種放射線に対して高い感度を有するため、特に微細加工化の進む半導体のデバイスの製造に好適に用いられる。

【0026】

【実施例】次に実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの例によってなんら限定されるものではない。なお、各例中の昇華性度は次のようにして評価されたものである。

【0027】昇華性度；得られたウエハーを、160℃で90秒間ペークし、処理室内壁にトリアジン化合物の結晶が認められるか否かを観察し、以下の基準で示した。

◎： 300枚ペーク後も結晶は認められない。

○： 200~299枚ペーク後に結晶が認められる。

△： 100~199枚ペーク後に結晶が認められる。

×： 50~99枚ペーク後に結晶が認められる。

【0028】実施例1

m-クレゾールとp-クレゾールとを重量比で70:30の割合で混合し、これにホルマリンを加え、シュウ酸触媒を用いて常法により縮合して得たクレゾールノボラック樹脂（重量平均分子量6000）25gとアルコキシメチル化メラミン樹脂であるニカラックMw-30（三和ケミカル社製）を樹脂成分に対して3重量%（0.75g）とを乳酸エチル100gに溶解したのち、この溶液にクレゾールノボラック樹脂及びアルコキシメチル化メラミン樹脂の合計量に対して、2-[2-(3,4-ジメトキシフェニル)エチニル]-4,6-ビス(トリクロロメチル)-1,3,5-トリアジンを3重量%の割合で加えて溶解したものを孔径0.2μmのメンブランフィルターを用いて加圧ろ過することによりレジスト溶液を得た。

【0029】次に、得られたレジスト溶液をヘキサメチルジシラザン雰囲気中に7分間放置することで表面処理した5インチシリコンウエハー上に、4000rpmで20秒間スピンドルコートし、ホットプレート上で90℃で90秒間乾燥することにより、1.0μm厚レジスト層を形成した。次いで、形成されたレジスト層にg線用縮小投影露光装置1505G7E（ニコン社製）により、*

*g線を選択的に露光したのち、110℃で90秒間加熱処理を行い、次いで、2.38重量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液に23℃で約1分間浸せきすることにより、g線の非照射部分を溶解除去した後、このウエハーをホットプレート上において160℃で90秒間ペークしてレジストパターンを得た。このレジストパターンは、シリコンウエハー面から垂直に切り立った良好なプロファイル形状を有する0.50μmのレジストパターンであった。また同様の操作によりウエハー300枚を処理したが、処理室内壁にトリアジン化合物の結晶の析出はみられなかった。

【0030】実施例2~9

アルコキシメチル化アミノ樹脂の混合割合を5重量%（1.25g）に、またトリアジン化合物の種類及び配合量を表1に示すように変えた以外は、実施例1と同様な操作を行い、それぞれのレジストのポストペーク時における昇華性度及び感度を求めた。その結果を表1に示す。

【0031】

【表1】

実施例	トリアジン化合物		昇華性度 (m/s)	感度
	種類	配合量(重量%)		
2	T ₄	5	◎	120
3	T ₄ :T ₂	5:5	◎	80
4	T ₄ :T ₁	5:5	◎	110
5	T ₄ :T ₃	5:5	◎	110
6	T ₄ :T ₃ :T ₂	3:3:4	◎	100
7	T ₄ :T ₃ :T ₁	3:3:4	◎	150
8	T ₄ :T ₂ :T ₁	5:3:2	◎	100
9	T ₄ :T ₃ :T ₂	5:5:5	◎	70

【0032】比較例1~5

アルコキシメチル化アミノ樹脂の混合割合を5重量%（1.25g）に、またトリアジン化合物の種類及び配合量を表2に示すように変えた以外は、実施例1と同様※

※な操作を行い、それぞれのレジストのポストペーク時における昇華性度を求めた。その結果を表2に示す。

【0033】

【表2】

比較例	トリアジン化合物		昇華性度
	種類	配合量(重量%)	
1	T ₂	15	×
2	T ₁	15	×
3	T ₂ :T ₁	5:5	×
4	T ₃ :T ₂	5:5	△
5	T ₃ :T ₁	5:5	△

【0034】表1及び表2において、T₁、T₂、T₃及びT₄はそれぞれ次のとおりの意味を示す。

T₁:2-[4-メトキシフェニル]-4,6-ビス(トリクロロメチル)-1,3,5-トリアジン

T₂:2-[2-(5-メチル-2-フリル)エチニル]-4,6-ビス(トリクロロメチル)-1,3,5-トリアジン

T₃:2-(3,4-メチレンジオキシフェニル)-

T₄:2-(2-(5-メチル-2-フリル)エチニル)-4,6-ビス(トリクロロメチル)-1,3,5-トリアジン

T₅:2-(3,4-メチレンジオキシフェニル)-

11

4, 6 - ビス (トリクロロメチル) - 1, 3, 5 - トリ
アジン
T_g : 2 - [2 - (3, 4 - ジメトキシフェニル) エテ

12

ニル] - 4, 6 - ビス (トリクロロメチル) - 1, 3,
5 - トリアジン

フロントページの続き

(72)発明者 田中 初幸

神奈川県川崎市中原区中丸子150番地 東
京応化工業株式会社内

(72)発明者 中山 寿昌

神奈川県川崎市中原区中丸子150番地 東
京応化工業株式会社内